

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359508

(P2004-359508A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004. 12. 24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C O 1 B 3/34

C O 1 B 3/34

4 D 0 0 6

B O 1 D 53/22

B O 1 D 53/22

4 G 0 6 8

B O 1 J 7/00

B O 1 J 7/00

Z

4 G 0 7 5

B O 1 J 19/08

B O 1 J 19/08

E

4 G 1 4 0

H O 1 M 8/06

H O 1 M 8/06

R

5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-161136 (P2003-161136)

(22) 出願日

平成15年6月5日(2003. 6. 5)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74) 代理人 100100712

弁理士 岩▲崎▼ 幸邦

(74) 代理人 100087365

弁理士 栗原 彰

(74) 代理人 100100929

弁理士 川又 澄雄

最終頁に続く

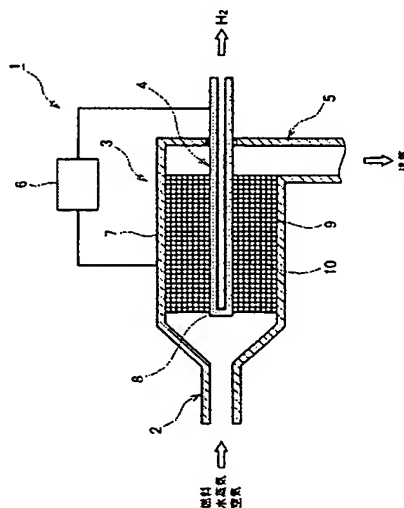
(54) 【発明の名称】 水素製造装置

(57) 【要約】

【課題】 水素収率の高い水素製造装置を提供する。

【解決手段】 原料ガスが導入されるプラズマ反応器3と、このプラズマ反応器3内で水素を分離してプラズマ反応器3外へ水素を搬送する略筒状の水素分離搬送部4と、プラズマ反応器3内の水素分離搬送部4に取り込まれないガスを排気する排気部5と、プラズマ反応器3へ高電圧を印加する高電圧電源6とを備える水素製造装置1であって、略筒状の外部電極7と、外部電極7の筒内に同軸的に配置される水素分離機能を有する水素分離搬送部4を構成する内部電極8と、外部電極7と水素分離搬送部4との間に充填された、BaTiO<sub>3</sub>を充填した強誘電体ペレット9とで構成した。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

高電圧電源と、  
前記高電圧電源に接続された一対の対向する電極と、  
前記電極間に発生するプラズマ場から水素を引き抜くための水素分離部と、  
を備えることを特徴とする水素製造装置。

## 【請求項2】

請求項1記載の水素製造装置であって、  
前記一対の電極のうち、少なくとも一方の電極が前記水素分離部を兼ねることを特徴とする水素製造装置。

## 【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載された水素製造装置であって、前記一対の電極のうち、一方の電極が円筒形状の外部電極であり、他方の電極が前記外部電極内に配置された、水素分離機能を有する中空の内部電極であることを特徴とする水素製造装置。

## 【請求項4】

請求項3記載の水素製造装置であって、  
前記内部電極は、金属で多孔質状に形成され、内面に沿って水素分離膜が形成されていることを特徴とする水素製造装置。

## 【請求項5】

請求項2記載の水素製造装置であって、  
前記一対の電極のうち、一方の電極が水素分離機能を有する外部電極であり、他方の電極が前記外部電極内に配置された内部電極であることを特徴とする水素製造装置。

## 【請求項6】

請求項5記載の水素製造装置であって、  
前記外部電極が、金属で多孔質状に形成され、且つ外周面に水素分離膜が形成されていることを特徴とする水素製造装置。

## 【請求項7】

請求項1記載の水素製造装置であって、  
前記電極間に、空隙のある強誘電体が充填されていることを特徴とする水素製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、水素製造装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、深刻化する地球環境問題を解決するために、クリーンなエネルギー源として水素を利用して電気化学的にエネルギーを取り出す燃料電池システムが注目を浴びている。この燃料電池システムでは、燃料電池スタックに水素及びその酸化剤としての酸素を用いて電気化学的に起電力を得るものである。この燃料電池システムに用いる水素は、予め生成されたものを燃料電池車両のタンクに貯蔵し、必要に応じてタンクから燃料電池スタックへ供給する方法がある。しかし、水素を燃料電池車両に貯蔵する場合は、高圧で加圧したり、あるいは超低温に保ったり、もしくは高価な水素吸蔵合金を備えたタンクを用いる必要があり、取り扱いやコスト面での問題点がある。そこで、メタノールなどの炭化水素系燃料を改質して水素を製造する水素製造装置が提案されている。この水素製造装置としては、プラズマ反応器と水素分離装置とを組み合わせたものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。この水素製造装置では、水素分離装置がプラズマ反応器の下流側に配置され、プラズマ反応器で生成した一酸化炭素を含む生成ガスを水素分離装置へ導入して生成ガスから水素の分離を行っている。

## 【0003】

また、他の水素製造装置としては、触媒反応器に水素分離機構を組み込んだ所謂メンブレ

ンリアクタが知られている（例えば、特許文献2参照。）。触媒反応器では、メタンなどの燃料が触媒により改質され、水素、一酸化炭素を主成分とするガスが生成される。触媒によるメタンの改質反応は、その生成ガス組成が化学平衡論的に決定されるため、メタンの反応率を100%まで上げるためには、反応温度を700℃以上まで上昇させる必要がある。メンブレンリアクタにおいては、反応場から水素を引き抜くことにより平衡を生成物側へずらすことができ、500℃程度でもメタン反応率を100%にすることができる。

【0004】

【特許文献1】

特開2001-167784号公報（第1頁、図1）

【0005】

【特許文献2】

特開平9-2801号公報（第1頁、図1）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した特許文献1に記載されたプラズマ反応器内では、水素が生成する反応と競合して水素を分解して水やメタンを生成する反応も進行するため、水素の副生成物として水やメタンが多量に生成されて水素収率が低下するという問題点があった。

【0007】

一方、上述した特許文献2に記載されたメンブレンリアクタでは、通常の触媒反応器よりも反応温度が下げられるものの、500℃程度が下限であり、起動エネルギーが大きく、起動時間が長いといった問題点があった。

【0008】

そこで、本発明の目的は、水素収率の高く、起動時間の短い水素製造装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、高電圧電源と、高電圧電源に接続された一対の対向する電極と、電極間に発生するプラズマ場から水素を引き抜くための水素分離部とを備えることを特徴とする。

【0010】

請求項2記載の発明は、請求項1記載の水素製造装置であって、一対の電極のうち、少なくとも一方の電極が水素分離部を兼ねることを特徴とする。

【0011】

請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2に記載された水素製造装置であって、一対の電極のうち、一方の電極が円筒形状の外部電極であり、他方の電極が前記外部電極内に配置された、水素分離機能を有する中空の内部電極であることを特徴とする。

【0012】

請求項4記載の発明は、請求項3記載の水素製造装置であって、内部電極は、金属で多孔質状に形成され、内面に沿って水素分離膜が形成されていることを特徴とする。

【0013】

請求項5記載の発明は、請求項2記載の水素製造装置であって、一対の電極のうち、一方の電極が水素分離機能を有する外部電極であり、他方の電極が外部電極内に配置された内部電極であることを特徴とする。

【0014】

請求項6記載の発明は、請求項5記載の水素製造装置であって、外部電極が、金属で多孔質状に形成され、且つ外周面に水素分離膜が形成されていることを特徴とする。

【0015】

請求項7記載の発明は、請求項1記載の水素製造装置であって、電極間に、空隙のある強誘電体が充填されていることを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

## 【 発明の効果 】

請求項 1 記載の発明によれば、プラズマ場内で生成した分子状及び原子状水素を反応場から引き抜くことで、水やメタンの副生成物の発生を抑えることができるため、水素収率を向上させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

請求項 2 及び請求項 3 に記載された発明によれば、少なくとも一方の電極が水素分離機能をもつため、水素製造装置の構成を簡略化することができる。

## 【 0 0 1 8 】

請求項 4 記載の発明によれば、水素分離膜がプラズマ場に直接曝されることがないため、水素分離膜の劣化を防ぐことができる。

## 【 0 0 1 9 】

請求項 5 及び請求項 6 に記載された発明によれば、外部電極が水素分離機能を有するため、水素収率を高めることができる。

## 【 0 0 2 0 】

請求項 7 記載の発明によれば、電極に当たる放電エネルギーを低減することができるため、電極及び水素分離膜の損傷を防ぐことができると共に、ガス流路を大きくとることができるため、装置体積あたりの水素製造量を向上させることができる。

## 【 0 0 2 1 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明に係る水素製造装置の詳細を図面に示す実施の形態に基づいて説明する。

## 【 0 0 2 2 】

## （ 第 1 の実施の形態 ）

図 1 は、本発明に係る水素製造装置の第 1 の実施の形態を示す概略断面図である。図 1 に示すように、水素製造装置 1 は、図示しない蒸発器などの燃料供給側から燃料、水蒸気、及び空気とが混合された原料ガス（混合ガス）を搬送する配管でなる原料ガス導入部 2 と、この原料ガス導入部 2 から原料ガスが導入されるプラズマ反応器 3 と、このプラズマ反応器 3 内で水素を分離してプラズマ反応器 3 外へ水素を搬送する略筒状の水素分離搬送部 4 と、プラズマ反応器 3 内の水素分離搬送部 4 に取り込まれないガスを排気する排気部 5 と、プラズマ反応器 3 へ高電圧を印加する高電圧電源 6 と、を備えて大略構成されている。

## 【 0 0 2 3 】

プラズマ反応器 3 は、反応器の外壁を兼ねる、略筒状の外部電極 7 と、この外部電極 7 の筒内に同軸的に配置される水素分離搬送部 4 を構成する内部電極 8 と、外部電極 7 と水素分離搬送部 4 との間に充填された、例えば  $\text{BaTiO}_3$  でなる強誘電体ペレット 9 とを備えてなる。上述した原料ガス導入部 2 は、外部電極 7 の上流側に連通するように設けられている。また、排気部 5 は、筒状の外部電極 7 の下流側に連通するように一体に設けられた管体である。

## 【 0 0 2 4 】

そして、外部電極 7 と内部電極 8 には、上述した高電圧電源 6 から高電圧が印加されるようになっている。なお、両電極に印加する高電圧としては、直流パルスや交流であり、電圧の大きさは数 kV 〜 数十 kV であるが、一般的に直流パルスに比べて交流の方が低い電圧でプラズマを発生させる。

## 【 0 0 2 5 】

水素分離搬送部 4 は、上述したように、外部電極 7 に同軸的に嵌合した状態で配置されている。なお、外部電極 7 と内部電極 8 とが対向する長さは、予め、分離処理する水素の量に応じて設定されている。この水素分離搬送部 4 は、上流側端部が閉塞した金属でなる多孔質の筒体である内部電極 8 と、この内部電極 8 の内側面に沿って形成（コーティング）された膜厚が数十  $\mu\text{m}$  〜 数百  $\mu\text{m}$  の水素分離膜 10 とを有する。この水素分離膜 10 は、水素分離機能を有するパラジウム（Pd）で形成されている。なお、水素分離膜 10 は、

Pdの他に例えばPd-Ag合金などの水素分離機能を有する金属膜などを用いることができる。また、水素分離膜10は、外部電極7で形成された空間内に位置する内部電極8の内側面全体に形成されている。

【0026】

次に、上述した水素製造装置1の作用・動作について説明する。

【0027】

高電圧電源6により外部電極7と内部電極8との間に電圧を印加すると、例えば数kV～数十kV程度の大きな電位差が生じる。すると、強誘電体ベレット9は、大きく分極する。その結果、強誘電体ベレット9間に大きな電位差が生じてプラズマが発生する。なお、強誘電体ベレット9の外部電極7と内部電極8との間隙に強誘電体ベレット9が充填されていなくてもプラズマを発生させることは可能であるが、その場合、電極間距離は、数mm程度に短くする必要があるため、ガス流路が狭まり、装置体積当たりの水素製造量は減少する。

【0028】

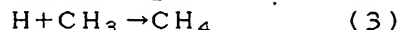
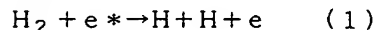
両電極間に高電圧が印加されている状態で、図示しない蒸発器により気化された炭化水素燃料と水、及び必要に応じて空気を供給する。炭化水素燃料としては、メタン、プロパン、ナフサ、ガソリンや、メタノールやエタノールなどのアルコール、ジメチルエーテルなどのエーテル類などである。なお、燃料が常温、常圧で気体の場合は蒸発器は必要ない。また、炭化水素燃料、水蒸気と共に空気を供給する理由は、炭化水素燃料、水蒸気だけの所謂水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、外部からのエネルギー供給が必要であるのに対し、空気を添加することにより、発熱反応である炭化水素燃料と酸素の部分酸化反応が水蒸気改質反応と共存して進行する。このため、外部からのエネルギー供給は不要となる。なお、水蒸気改質反応の吸熱量を放電エネルギーで補うことも可能であるが、自動車のように、外部からの電力供給がない閉鎖系においては、プラズマ反応器3で生成した水素から得られるエネルギーの1/3程度を放電エネルギーとしてプラズマ反応器3で使用する必要がある。

【0029】

そして、原料ガス導入部2を介してプラズマ反応器3の上流から供給された原料ガスは、強誘電体ベレット9間において発生しているプラズマ場で水素を主成分とするガスに変換される。プラズマ場においては、強誘電体ベレット9間の電位差で加速された電子が原料ガスに含まれる分子と衝突し、H、OH、CH<sub>3</sub>などのラジカルが多数発生する。これら多数のラジカルの反応により水素が生成される。このタイプのプラズマ反応器3で発生するプラズマは非平衡プラズマと呼ばれるものであり、電場で加速される電子の温度は数千℃～数万℃と非常に高いのに対し、分子やラジカル、イオンなどの温度は電場では加温されない。そのため、通常の気相反応と異なり、ガス温度が室温程度であっても電子と分子との衝突で生成したイオンやラジカルにより反応が進行するため、起動性エネルギー効率に優れている。しかし、一旦生成した水素は、そのままプラズマ場に存在すると、再び高速電子と衝突して水素原子に解離し（下式（1）参照）、OH、CH<sub>3</sub>ラジカルと再結合してH<sub>2</sub>OやCH<sub>4</sub>などの副生物を生成する（下式（2）、（3）参照）。

【0030】

【化1】



なお、上記式（1）に示したe\*は高速電子を表す。このため、生成された水素を、高速電子が存在するプラズマ場に放置すると水素収率が減少する。本実施の形態では、生成した水素分子及び水素原子は内部電極8に形成された水素分離膜10を通過して水素分離搬送部4の内側に取り込まれ、プラズマ場から取り除かれて、上記式（2）、（3）のような反応が抑えられるため、水素収率が向上する。特に、本実施の形態の場合、水素を原子の状態で引き抜くため、水素分子の状態から引き抜くよりも水素収率がより向上する。

## 【0031】

また、水素分離搬送部4の内側に取り込まれたガスは、純水素であるため、CO除去処理を施すことなく高分子型燃料電池(PEFC)で使うことができる。

## 【0032】

なお、水素分離膜10を低温で使った場合、水素脆化が問題となるが、本実施の形態の場合には、プラズマを発生する際に内部電極8が高温になるため、内部電極8に形成された水素分離膜10も高温になり、水素脆化が問題になることはない。逆に、内部電極8を早く高温にできるので、常温からの素早い水素生成が可能となる。

## 【0033】

本実施の形態では、内部電極8の内側に水素分離膜10を形成したことにより、水素分離膜10がプラズマ場に直接曝されることのない。このため、水素分離膜10がプラズマにより損傷されることを防止できる。

## 【0034】

## (第2の実施の形態)

図2は、本発明に係る水素製造装置の第2の実施の形態を示している。この水素製造装置20は、図示しない蒸発器などの燃料供給側から燃料、水蒸気、及び空気とが混合された原料ガス(混合ガス)を搬送する配管でなる原料ガス導入部21と、この原料ガス導入部21から原料ガスが導入されるプラズマ反応器22と、このプラズマ反応器22内で水素を分離してプラズマ反応器22外へ水素を搬送する略筒状の第1水素分離搬送部23と、プラズマ反応器22内の第1水素分離搬送部23に取り込まれないガスを排気する排気部24と、プラズマ反応器22へ高電圧を印加する高電圧電源25と、を備えて大略構成されている。

## 【0035】

プラズマ反応器22内には、反応器の外壁27の内側に略筒状の外部電極26が配置されている。この外部電極26は、多孔質金属で形成されている。また、外部電極26の外周面には、例えばPdでなる水素分離膜29が形成されている。そして、外部電極26と外壁27との間には、これら外部電極26と外壁27とで画成される水素取り出し空間28が形成されている。また、水素取り出し空間28に溜まる水素は、反応器の外壁27に形成された配管でなる第2水素分離搬送部30から取り出されるようになっている。

## 【0036】

また、上述した第1水素分離搬送部23は、外部電極26の筒内に同軸的に配置されている。この第1水素分離搬送部23は、多孔質金属でなる筒状の内部電極31と水素分離膜32を備える。そして、この筒状の内部電極31の上流側端部は閉塞されている。また、水素分離膜32は、内部電極31の内側面に膜厚が数十 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ となるように形成されている。この水素分離膜32は、水素分離機能を有するパラジウム(Pd)で形成されている。なお、水素分離膜32は、Pdの他に例えばPd-Ag合金などの水素分離機能を有する金属膜でもよい。

## 【0037】

さらに、外部電極26と第1水素分離搬送部23との間には、例えばBaTiO<sub>3</sub>でなる強誘電体ペレット32が充填されている。排気部24は、反応器の外壁27の下流側に連通するように一体に設けられた管体であり、第1水素分離搬送部23及び水素取り出し空間28内に取り込まれないガスを排出する。

## 【0038】

そして、外部電極26と内部電極31とは、上述した第1の実施の形態と同様な高電圧を印加して、強誘電体ペレット32間にプラズマを発生させるようになっている。

## 【0039】

以下、本実施の形態に係る水素製造装置20の作用・動作について説明する。高電圧電源25により外部電極26と内部電極31との間に電圧を印加すると、例えば数kV～数十kV程度の大きな電位差が生じる。すると、強誘電体ペレット32は、大きく分極する。その結果、強誘電体ペレット32間に大きな電位差が生じてプラズマが発生する。

## 【0040】

両電極間に高電圧が印加されている状態で、図示しない蒸発器により気化された炭化水素燃料と水、及び必要に応じて空気を供給する。炭化水素燃料としては、メタン、プロパン、ナフサ、ガソリンや、メタノールやエタノールなどのアルコール、ジメチルエーテルなどのエーテル類などである。この結果、プラズマ中で水素が生成され、水素が多孔質金属でなる外部電極26及び水素分離膜29を介して水素取り出し空間28側に通過して、第2水素分離搬送部30から水素を取り出すことができる。同時に、上記した第1の実施の形態と同様に、第1水素分離搬送部23においても、内部電極31及び水素分離膜32を介して水素を取り出すことができる。

## 【0041】

また、第1水素分離搬送部23及び第2水素分離搬送部30から取り出されるガスは、純水素であるため、CO除去処理を施すことなく高分子型燃料電池(PEFC)で 사용할ことができる。なお、水素分離膜29、32を低温で使用的場合、水素脆化が問題となるが、本実施の形態の場合においても、プラズマを発生する際に外部電極26及び内部電極31が高温になるため、これら電極に形成された水素分離膜29、32も高温になり、水素脆化が問題になることはない。逆に、両電極を早く高温にできるため、常温からの素早い水素生成が可能となる。

## 【0042】

本実施の形態では、内部電極31の内側に水素分離膜32を形成し、外部電極26の外側に水素分離膜29を形成したことにより、水素分離膜29、32がプラズマ場に直接曝されることがない。このため、水素分離膜29、32がプラズマにより損傷されることを防止できる。

## 【0043】

特に、第2の実施の形態では、第1水素分離搬送部23を設けた他に、外部電極26の外側に周回して水素取り出し空間28が形成されているため、水素取り出し面積を大きくすることができ、水素の製造効率を高めることができる。

## 【0044】

(その他の実施の形態)

以上、本発明の実施の形態について説明したが、上記の実施の形態の開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解するべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。

## 【0045】

例えば、上述した第1及び第2の実施の形態では、水素分離搬送部4、23において内部電極8、31の内側面に水素分離膜10、32を形成したが、内部電極8、31の外側面に形成してもよい。また、第2の実施の形態において、外部電極26の内側面に水素分離膜29を形成してもよい。

## 【0046】

また、上述した第1及び第2の実施の形態では、強誘電体ペレット9をBaTiO<sub>3</sub>のような強誘電体のみで構成したが、ペレット表面に改質触媒を担持した構成としてもよい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素製造装置の第1の実施の形態を示す断面説明図である。

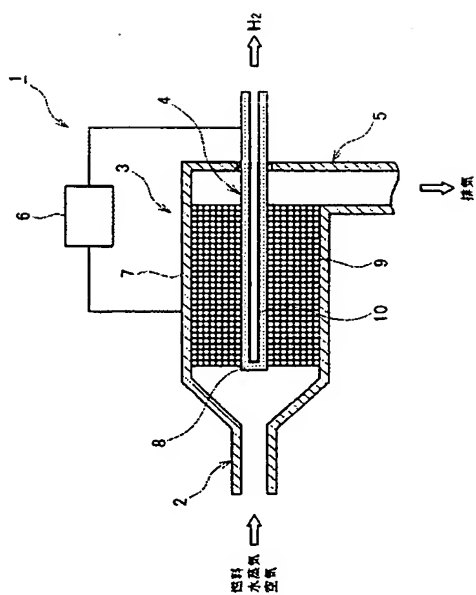
【図2】本発明に係る水素製造装置の第2の実施の形態を示す断面説明図である。

## 【符号の説明】

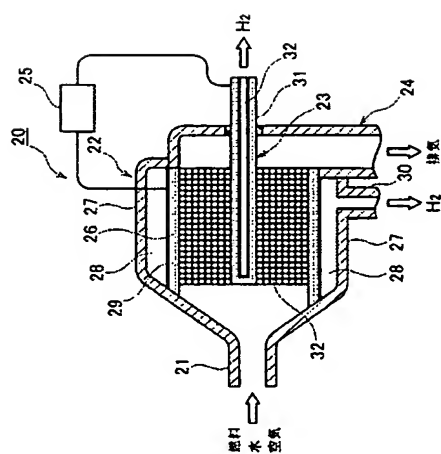
- 1、20 水素製造装置
- 2、21 原料ガス導入部
- 3、22 プラズマ反応器
- 4 水素分離搬送部
- 5、24 排気部
- 6、25 高電圧電源
- 7、26 外部電極

- 8、31 内部電極
- 9、32 強誘電体ペレット
- 10、29、32 水素分離膜
- 23 第1水素分離搬送部
- 27 外壁
- 28 水素取り出し空間
- 30 第2水素分離搬送部

【図1】



【図2】





(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 H 1/24

F I

H 0 5 H 1/24

テーマコード (参考)

(74)代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

(74)代理人 100101247

弁理士 高橋 俊一

(74)代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 山内 昇

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 二タ村 森

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 梶島 一

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA07 MB04 PA03 PB20 PB66 PC69

4G068 DA01 DB23 DC01 DD05

4G075 AA05 BA05 BB01 CA15 CA47 CA51 DA02 EB27 EC21 EE02

FA02 FC02 FC15

4G140 EA01 EA02 EA03 EA06 EA07 EB11 EB19 EB37 EB41 EB46

5H027 AA02 BA00